

Doc. 1-1 on ss 6 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Quat. ammonium cpds. useful as biodegradable textile softeners - by esterification of fatty acids with alkanolamine then alkylation to give quat. cpds. with aminoester function

Patent Number : WO9101295

International patents classification : C07C-219/06 B01J-027/16 C07C-213/06 C11D-001/62 D06M-013/46

• Abstract :

WO9101295 A Process for prodn. of cationic quat. ammonium cpds. with an ester function with formula R1R2R3R4N+ A- (I), comprises (a) esterification of a fatty acid of formula R5COOH (II) with an alkanolamine R1R2R6N (III) and (b) alkylation with a cpd. of formula R4A (IV); R2, R2, R3 = 1-4C alkyl, OH, poly-OH gp. CnH2n+1-x(OH)x (with n, x = 1-4) or ester gp. of formula R5COOR6 (with R5 = 6-22C alkyl or alkenyl; R6 = a gp. of formula -(CH2CH2O)u-(CH2CHMeO)v-CnH2n+1 (with n = 1-4; u,v = 0-6); R4 = 1-4C alkyl or -(CH2CH2O)s-(CH2CHMeO)t-(with s, t = 0-6); A = counter ion, i.e. alkyl sulphate SO4 (1-4C alkyl)-, alkylphosphate PO4 (1-4C alkyl)2-, organic acid anion CnH2n-1-a-b(OH)a(COOH)b (with n = 1-4; a, b = 1-3), phosphate, phosphite, Cl-, Br-, toluenesulphonate.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as textile softeners. W.r.t. prior-art cpds. (e.g. dimethyldistearyl-ammonium chloride), (I) are most rapidly biodegradable, give textiles with improved rewettability, and enable the prodn. of highly-concd. softener formulation with low viscosity; (I) have a light colour, and fabric treated with (I) is resistant to yellowing. (Dwg.0/0)

EP-483195 B A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds contg. at least one ester group corresponding to the following general formula (I) R1R2R3N+R4 A- (I) in which R1, R2 and R3 represent either - an alkyl group of the formula CnH2n+1, where n = 1 to 4, or - a hydroxyalkyl group or a polyhydroxyalkyl group having the formula CnH(2n+1-x)(OH)x, where n and x = 1 to 4, or - an ester group having the formula R5COOR6-, where R5 is a C6-22 alkyl or alkenyl group and R6 is a group corresponding to the following formula (II), in which n = 1 to 4, u and v = 0 to 6 in any arrangement: R4 is - an alkyl group having the formula CnH2n+1, where n = 1 to 3, - a polyoxyalkylene chain corresp. to the formula (III) where s and t = 0 to 6; A- is a counter anion which is either - alkyl sulphate having the formula SO4(CnH2n+1)-, where n = 1 to 4; - alkyl phosphate having the formula PO4 (CnH2n+1)2-, where n = 1 to 4; - the anion of an organic acid having the formula CnH(2n-1-a-b)(OH)a (COOH)b, where n = 1 to 4 and a, b = 1 to 3; - a phosphate or phosphite anion; Cl-, Br-, CH3C6H4SO3-; the process being characterised in that it comprises the following steps: a) esterification of a fatty acid having the formula R5COOH with an alkanolamine having the formula R1R2NR6-OH in the presence of a reducing agent from the group consisting of hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof or organic esters thereof or in the presence of a reducing agent from the group consisting of thioacetamide, hydrazine, hydroquinone and derivs. thereof and subsequent passage of a stream of air through the ester at a temp. of 40 to 50 deg.C and in a ratio of air to ester of 10:1 to 0.5:1 and pref. in a ratio of 3:1 m3 air per t ester through the reaction mixture; and b) alkylation of the resulting compound by a reagent having the formula R4 A or by an alkylene oxide from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide or mixts. thereof. (Dwg.0/0)

EP-483195 B Process for prodn. of cationic quat. ammonium cpds. with an ester function with formula R1R2R3R4N+ A- (I), comprises (a) esterification of a fatty acid of formula R5COOH (II) with an alkanolamine R1R2R6N (III) and (b) alkylation with a cpd. of formula R4A (IV); R2, R2, R3 = 1-4C alkyl, OH, poly-OH gp. CnH2n+1-x(OH)x (with n, x = 1-4) or ester gp. of formula R5COOR6 (with R5 = 6-22C alkyl or alkenyl; R6 = a gp. of formula -(CH2CH2O)u-(CH2CHMeO)v-CnH2n+1 (with n = 1-4; u,v = 0-6); R4 = 1-4C alkyl or -(CH2CH2O)s-(CH2CHMeO)t-(with s, t = 0-6); R4 = 1-4C alkyl or -(CH2CH2O)s-(CH2CHMeO)t-(with s, t = 0-6); A = counterion, i.e. alkyl sulphate SO4 (1-4C alkyl)-, alkylphosphate PO4 (1-4C alkyl)2-, organic acid anion CnH2n-1-a-b(OH)a(COOH)b (with n = 1-4; a, b = 1-3), phosphate, phosphite, Cl-, Br-, toluenesulphonate.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as textile softeners. W.r.t. prior cpds. (e.g. dimethyldistearyl-ammonium chloride), (I) are rapidly biodegradable, give textiles with improved rewettability and enable the prodn. of highly-concd. softener formulation with low viscosity; (I) have a light colour, and fabric treated with (I) is resistant to yellowing.

EP-483195 A process for the production of cationic quaternary ammonium compounds contg. at least one ester group corresponding to the following general formula (I) R1R2R3N+R4 A- (I) in which R1, R2 and R3 represent either - an alkyl group of the formula CnH2n+1, where n = 1 to 4, or - a hydroxyalkyl group or a polyhydroxyalkyl group having the formula CnH(2n+1-x)(OH)x, where n and x = 1 to 4, or - an ester group having the formula R5COOR6-, where R5 is a C6-22 alkyl or alkenyl group and R6 is a group corresponding to the following formula (II), in which n = 1 to 4, u and v = 0 to 6 in any arrangement: R4 is - an alkyl group having the formula CnH2n+1, where n = 1 to 3, - a polyoxyalkylene chain corresp. to the formula (III) where s and t = 0 to 6; A- is a counter anion which is either - alkyl sulphate having the formula SO4(CnH2n+1)-, where n = 1 to 4; - alkyl phosphate having the formula PO4 (CnH2n+1)2-, where n = 1 to 4; - the anion of an organic acid having the formula CnH(2n-1-a-b)(OH)a (COOH)b, where n = 1 to 4 and a, b = 1 to 3; - a phosphate or phosphite anion; Cl-, Br-, CH3C6H4SO3-; the process being characterised in that it comprises the following steps: a) esterification of a fatty acid having the formula R5COOH with an alkanolamine having the formula R1R2NR6-OH in the presence of a reducing agent from the group consisting of hypophosphorous acid, phosphorous acid, oxalic acid or alkali metal or alkaline-earth metal salts thereof or organic esters thereof or in the presence of a reducing agent from the group consisting of thioacetamide, hydrazine, hydroquinone and derivs. thereof and subsequent passage of a stream of air through the ester at a temp. of 40 to 50 deg.C and in a ratio of air to ester of 10:1 to 0.5:1 and pref. in a ratio of 3:1 m3 air per t ester through the reaction mixture; and b) alkylation of the resulting compound by a reagent having the formula R4 A or by an alkylene oxide from the group consisting of ethylene oxide, propylene oxide or mixts. thereof. ((Dwg.0/0))

• Publication data :

Patent Family : WO9101295 A 19910207 DW1991-08 * DSNW:
 BR CA JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL
 SE

ES2021900 A 19911116 DW1991-50 AP: 1989ES-0002519
 19890717

EP-483195 A 19920506 DW1992-19 Ger 24p AP: 1990EP-
 0910703 19900709 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL
 SE

JP04506804 W 19921126 DW1993-02 C07C-219/06 9p FD:
 Based on WO9101295 AP: 1990JP-0510672 19900709; 1990WO-
 EP01111 19900709

EP-483195 B1 19941130 DW1995-01 C07C-219/06 Ger 13p FD:
 Based on WO9101295 AP: 1990EP-0910703 19900709; 1990WO-

• Patente & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
 (PULC-) PULCRA SA

Inventor(s) : BIGORRA J; CUADRADO F; HUMBERT M;
 POMARES J; TRIUS A



EP01111 19900709 DSR: ES
ES2064742 T3 19950201 DW1995-11 C07C-219/06 FD: Based
on EP-483195 AP: 1990EP-0910703 19900709
Priority n° : 1989ES-0002519 19890717
Covered countries : 18
Publications count : 6
Cited patents : DE3402146; EP-295385; EP--69948; EP--75168;
FR2054337; US3915867; US4789491

• **Accession codes :**

Accession N° : 1991-058100 [08]
Sec. Acc. n° CPI : C1991-024522

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E07 A10-E19
A12-S05S D11-B15 E10-A22D
Derwent Classes : A97 D25 E11 E16

• **Update codes :**

Basic update code : 1991-08
Equiv. update code : 1991-50; 1992-19;
1993-02; 1995-01; 1995-11





PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 219/06, 213/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/01295 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Februar 1991 (07.02.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01111			(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juli 1990 (09.07.90)			
(30) Prioritätsdaten: 8902519 17. Juli 1989 (17.07.89)		ES	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(72) Erfinder; und			Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): TRIUS, Antonio [ES/ES]; ° de la Orquidea, 75-77, E-Valldoreix (Sant Cugat) (ES); HUMBERT, Miquel [ES/ES]; Ferrán Casablanca, 88, E-08902 Sabadell (ES); BIGORRA, Joaquim [ES/ES]; Calassanç Duran, 41 esc. E 4º 1ª, E-08203 Sabadell (ES); CUADRADO, Francisco [ES/ES]; Caspe, 141 esc. A 1º 2ª, E-08013 Barcelona (ES); PÓMARES, Jesús [ES/ES]; Mejías Lequerica, 42 2º 4ª, E-08028 Barcelona (ES).			Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON QUARTÄREN AMMONIUMVERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
In a process for preparing quaternary ammonium compounds with an aminoester function which are used as textile softeners, fatty acids are esterified with alkanolamine. The compounds so obtained are alkylated and can be used as readily biodegradable textile softeners.			
(57) Zusammenfassung			
Das Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen, die als Textilweichmacher Verwendung finden, geht von Fettsäuren aus, die mit Alkanolamin verestert werden. Die so erhaltenen Verbindungen werden alkaliert und sind als biologisch gut abbaubare Textilweichmacher zu verwenden.			

* Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

- 1 -

"Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quartären Ammoniumverbindungen, die langkettige Fettsäure-Ester-Gruppen enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen bieten mindestens drei Vorteile gegenüber den seit langen bekannten Verbindungen vom Typ Dimethyldistearylammoniumchlorid:

1. Schnellere biologische Abbaubarkeit
2. Besser Wiederbenetzbarkeit der damit behandelten Textilien
3. Die Möglichkeit zur Herstellung hochkonzentrierter Textilweichmacher-Rezepturen mit niedriger Viskosität.

Hinzu kommt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen weder toxisch noch schädlich sind und daß sie eine sehr geringe Primärreizung von Haut und Augen verursachen, wobei die biologische Abbaubarkeit durch die Esterfunktion gewährleistet ist (CESIO-Kongreß 1988, Bd. III, Seiten 415 bis 429).

Auch die Vermarktung und der Einsatz von konzentrierten Textilweichmacher-Rezepturen bieten gegenüber verdünnten Rezepturen verschiedene Vorteile:

- a) Geringeres zu transportierendes Gewicht und Volumen
- b) Verminderung der Abfüllkosten
- c) Vergrößerung der Herstellkapazität

Mit den klassischen quartären Ammoniumverbindungen vom Typ Dimethyldistearylammoniumsalz ist es nicht möglich, stabile Dispersionen mit hoher Konzentration (zwischen 15 und 30 Gew.-% kationischer Aktivsubstanz) und niedriger Viskosität herzustellen. Mit den erfindungsgemäß hergestellten

...

- 2 -

quartären Ammoniumverbindungen lassen sich dagegen stabile wäßrige Dispersionen niedriger Viskosität in einem sehr einfachen industriellen Rührverfahren erzeugen, wobei es nicht notwendig ist, die Homogenisierung unter Druck vorzunehmen und Erdalkalimetallsalze einzusetzen, die, obwohl sie zunächst die Viskosität der Dispersion herabsetzen, im Laufe der Zeit eine Erhöhung der Viskosität und Phasentrennung herbeiführen können.

Weitere gewünschte Eigenschaften von Textilweichmacher-Rezepturen sind eine helle Farbe des Wirkstoffs und eine Vergilbungsbeständigkeit des mit diesem Wirkstoff behandelten Gewebes. Diese Eigenschaften weisen die Textilweichmacher-Rezepturen mit erfindungsgemäß hergestellten quartären Ammoniumverbindungen auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind an sich bekannt. In der US-Patentschrift 3,915,867 aus dem Jahre 1975 werden diese quartären Ammoniumverbindungen beschrieben. Man erhält diese Produkte durch Umesterung einer bestimmten Mischung von Palmfettsäure- und Talgfettsäuremethylester mit Triethanolamin und nachfolgender Quarternisierung mit Dimethylsulfat. Die so hergestellten quartären Ammoniumverbindungen weisen die wünschenswerten Eigenschaften auf. Für ihre Herstellung ist es jedoch notwendig, einen verhältnismäßig edlen Rohstoff zu verwenden, wie ihn die speziellen Palmfettsäure- und Talgfettsäuremethylester erhöhter Reinheit darstellen; dieser Rohstoff ist darüberhinaus wenig lagerstabil, was dazu führt, daß manchmal quartäre Ammoniumverbindungen mit dunkler Farbe erhalten werden.

Es sind auch Vorschläge gemacht worden zur Herstellung der quartären Ammoniumverbindungen, Fettsäure direkt mit unterschiedlichen Hydroxyalkylaminen zu vereinigen (Deutsche Patentanmeldungen Nr. 2 727 841, 3 127 239, 3 137 043, 3 402 146) und Süd-Afrikanische Patentanmeldung Nr. 6701747. Mit keinem der dort beschriebenen Verfahren erhält man allerdings einen Textilweichmacher, der hinsichtlich Reinheit, Farbe und Geruch sowie Lagerstabilität den Anforderungen entspricht.

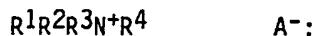
Die vorliegende Erfindung geht daher von der Aufgabe aus, quartäre Ammoniumverbindungen mit Esterfunktion herzustellen, für deren Herstellungsverfahren ein leicht zugänglicher und preiswerter Rohstoff verwendet

...

- 3 -

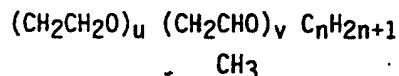
werden kann. Hierfür bot sich die Direktveresterung einer Fettsäure mit einem Polyhydroxyalkylamin, wie beispielsweise das Triethanolamin an. Ein Komplex von Reduktionsmitteln stellte sich als ein geeigneter Katalysator heraus. Dadurch erreichte man nicht nur, daß die Veresterungszeit abgekürzt werden konnte, sondern man erhielt sogar Endprodukte mit heller Farbe und geringem Eigengeruch, die zudem auch noch einen hohen Gehalt an Diestern (60 bis 80 Gew.-%) aufweisen. Dadurch läßt sich das anwendungstechnische Verhalten der mit diesen Produkten hergestellten Weichmacher-Rezeptur wesentlich verbessern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von kationischen quartären Ammoniumverbindungen mit einer Esterfunktion der folgenden allgemeinen Formel:



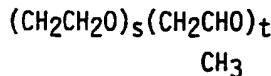
wobei R^1 , R^2 , R^3 entweder

- eine Alkylgruppe der Formel $C_n H_{2n+1}$, wobei $n = 1$ bis 4 ist, oder
- eine Hydroxylgruppe oder eine Polyhydroxylgruppe der Funktion $C_n H_{(2n+1-x)}(OH)_x$, wobei n und $x = 1$ bis 4 sind, oder
- eine Estergruppe der Formel $R^5 COOR^6$, wobei R^5 eine Alkyl- oder eine Alkenylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 eine Gruppe der Formel



sind, wobei $n = 1$ bis 4, u und $v = 0$ bis 6 in beliebiger Anordnung sind; R^4 ist

- eine Alkylgruppe der Formel $C_n H_{2n+1}$, wobei $n = 1$ bis 4 ist
- eine Polyoxyalkylenkette der Formel



...

- 4 -

wobei s und t = 0 bis 6 sind; A⁻ ist ein Gegenanion, das wahlweise

- Alkylsulfat der Formel SO₄(C_nH_{2n+1})⁻, wobei n = 1 bis 4 ist;
- Alkylphosphat der Formel PO₄ (C_nH_{2n+1})₂⁻, wobei n = 1 bis 4 ist;
- das Anion einer organischen Säure der Formel C_nH(2n-1-a-b)(OH)_a (COOH)_b, wobei n = 1 bis 4 und a, b = 1 bis 3 sind;
- ein Phosphat- oder Phosphit-Anion der Formel Cl⁻, Br⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻;

wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Schritte enthält

- a) Veresterung einer Fettsäure der Formel R₅COOH mit einem Alkanolamin der Formel R¹R²R⁶N
- b) Alkylierung der Verbindung durch ein Reagens der Formel R⁴A.

Zu den beiden Verfahrensschritten wird folgendes ausgeführt:

Schritt A: Veresterung

Es erfolgt die Veresterung einer aliphatischen Fettsäure mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen in seiner Kohlenwasserstoffkette, vorzugsweise mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit einem Hydroxyalkylamin, das mindestens ein dreiwertiges aminartiges Stickstoffatom besitzt. Dieses Amin kann vorzugsweise ein Methyldiethanolamin oder ein Triethanolamin oder eines seiner Derivate sein sowie deren Kondensationsprodukte mit einem oder mehreren Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidmolekülen.

Die Veresterung führt man im Temperaturbereich von 120 bis 240°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C, und insbesondere zwischen 160 und 180°C durch. Um das durch die Veresterung frei werdende Wasser zu beseitigen, kann ein Vakuum zwischen 1 und 100 Torr und vorzugsweise zwischen 1 und 20 Torr, und insbesondere zwischen 1 und 5 Torr angelegt werden. Eine andere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht davon aus, daß man die Veresterung bei Atmosphärendruck in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchführt. Als inertes Lösungsmittel verwendet man

...

- 5 -

vorzugsweise einen aliphatischen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Toluol, Xylol, n-Heptan, n-Decan. Die Veresterung führt man insbesondere in Anwesenheit eines sauren Katalysators, z. B. einer Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder Phosphorsäure, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure oder Oxalsäure oder einer Lewis-Säure, wie z. B. Zinn-II-Salzen durch. Auch Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze der zuletzt genannten Säuren oder deren organische Ester oder organische Reduktionsmittel, wie z. B. Thioacetamin, Hydrazin, Hydrochinon und deren Derivate sind bevorzugte Reduktionsmittel für die Durchführung der Veresterung. Vorzugsweise wird als Katalysator unterphosphorige Säure eingesetzt, die gleichzeitig als Reduktionsmittel fungiert, oder aber Kombinationen aus dieser Säure oder deren Salze mit unterschiedlichen anderen sauren Katalysatoren; dadurch erreicht man Endprodukte mit besserer Farbe, und die Veresterung führt zu Derivaten mit einem hohen Anteil an Diestern.

Bei der Veresterung unter Verwendung von Katalysatoren wie phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure, deren Salze oder möglichen Kombinationen mit anderen sauren Katalysatoren ist es ratsam, einen Luftstrom durch das Reaktionsgemisch zu leiten, wodurch das Auftreten von Zersetzungprodukten der Phosphorderivate mit unangenehmen Geruch im Endprodukt vermieden werden kann. Der durchzuleitende Luftstrom hat eine Temperatur von 40 bis 50°C; man leitet ihn vorzugsweise in einem Verhältnis Luft zu Ester im Bereich von 10 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise in einem Verhältnis von 3 : 1 m³ Luft pro t Ester durch das Reaktionsgemisch. Obwohl die Luft vorzugsweise eine Temperatur von 40 bis 50°C aufweist, lässt sich in einigen Fällen auch mit einer Lufttemperatur im Bereich von 30 bis 80°C arbeiten. Man erhält hierdurch vollständig geruchlose Endprodukte mit guter Farbe.

Die einzusetzenden Fettsäuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Die Fettsäuren natürlichen Ursprungs leiten sich von Olivenöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl, Sesamöl, Talg, Fischöl, usw. ab, wobei auch deren hydrierte Derivate Verwendung finden können. Weitere Fettsäuren, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure,

...

- 6 -

Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure, Erucasäure und Rizinusölsäure. Bei den Fettsäuren synthetischen Ursprungs sind alle vorgenannten geradkettigen Komponenten sowie die verzweigtkettigen Typen erwähnenswert, wie beispielsweise solche, die aus der Oxo-Synthese stammen und Isostearinsäure oder aber Derivate aus der Guerbet-Kondensation.

Die Verwendung von hydrierten Fettsäuren führt zu einer besseren Weichmachungsleistung als die Verwendung der entsprechenden ungesättigten Fettsäuren, wobei die zuletzt genannten jedoch ein besseres Wiederbenetzungsvermögen aufweisen. Durch den gezielten Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren lässt sich ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Weichmachungsleistung und Wiederbenetzungsvermögen einstellen.

Entsprechendes gilt für die Kettenlänge der Fettsäuren, wo zunehmende Kettenlänge zu einer verbesserten Weichmachungsleistung und abnehmende Kettenlänge zu einem verbesserten Wiederbenetzungsvermögen führt.

Das einzusetzende Amin kann ein Alkanolamin vom Typ Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- oder Monoisopropylethanolamin sein, an das gegebenenfalls Ethylenoxid, Propylenoxid oder eine Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Alkylenoxid/Amin von 1 : 5, vorzugsweise 2 : 4, kondensiert ist. Das einzusetzende Amin kann auch vom Typ Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- oder Diisopropylethanolamin, kondensiert mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einer Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Alkylenoxid/-Amin von 1 : 5, vorzugsweise 1 : 3 sein. Weitere geeignete Amine sind Triethanolamin, Tripropanolamin oder Triisopropanolamin oder deren Kondensationsprodukte mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einer Kombination von beiden im Gesamtverhältnis Ethylenoxid/Amin von 1 : 5, vorzugsweise 1 : 2.

Bezogen auf das Reaktionsgemisch setzt man an Reduktionsmittel und Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, und insbesondere 0,05 bis 0,15 Gew.-% ein.

Bevorzugte Amine sind Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder deren Anlagerungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder mit Propylenoxid. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen erhält man Produkte mit einem unterschiedlich

...

- 7 -

hohem Gehalt an Diester. Produkte mit einem Gehalt an Diester im Bereich von 60 bis 80 Gew.-% haben besonders wertvolle Eigenschaften. Es ist daher bevorzugt, die Reaktionsbedingungen so einzustellen, daß das Reaktionsgemisch einen Gehalt an Diestern von 60 bis 80 % hat. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stellt man das Verhältnis von Fettsäure zu Amin so ein, daß es im Bereich von 0,2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 0,4 : 1 bis 0,8 : 1 und insbesondere im Bereich von 0,5 : 1 bis 0,7 : 1 ein.

Als Alkylierungsreagens verwendet man zweckmäßigerverweise ein Dialkylsulfat oder ein Trialkylsulfat, vorzugsweise Dimethylsulfat.

Schritt B: Alkylierung

Der durch die Veresterungsreaktion erhaltene Ester bzw. das Estergemisch wird bei einer Temperatur zwischen 30 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 40 und 60°C alkyliert, und zwar entweder in Anwesenheit oder in Abwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols, vorzugsweise Ethylalkohol oder Isopropylalkohol. Möglich ist auch die Alkylierung in Gegenwart eines Gemisches aus den genannten Alkoholen mit Wasser. Die Konzentration der oben genannten Verdünnungsmittel liegt dabei zweckmäßigerverweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch. Im Fall der Verwendung einer Mischung aus Alkohol und Wasser als Verdünner liegt das Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 4 bis 4 : 1.

Je nach dem eingesetzten Alkylierungsmittel wird die Alkylierung bei Normaldruck oder bei Drücken zwischen 2 und 11 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 7 bar und insbesondere zwischen 2 und 5 bar durchgeführt.

Das Alkylierungsmittel setzt man in einer Menge von 0,5 bis 1, vorzugsweise von 0,8 bis 1 und insbesondere in einer Menge von 0,9 bis 0,95 Mol je Äquivalent an dreiwertigem aminartigem Stickstoff im Estergemisch ein. Als Alkylierungsmittel kann auch ein Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen verwendet werden. In diesem Fall ist es zweckmäßig, daß man das Alkylierungsmittel und den dreiwertigen aminartigen Stickstoff im Estergemisch im Verhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1,

...

- 8 -

vorzugsweise von 1 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere im Bereich von 2 : 1 bis 4 : 1 ein. Dabei ist es zweckmäßig, daß man die Alkylierungsreaktion bei einem Druck zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 6 bar und insbesondere zwischen 2 und 4 bar durchführt.

- 9 -

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen; sie haben in keinem Fall jedoch einschränkenden Charakter.

Beispiel 1:

Veresterung

In einem beheizbaren Labordestillierkolben mit Destillations- und Kühlvorrichtung sowie Vakuumanschluß, der 1 Torr erreicht, wurden 540 g Talg-fettsäure (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol) und 1,4 g 50%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde die Temperatur des Reaktors auf 160°C gebracht, während das Vakuum gleichzeitig nach und nach auf 30 Torr eingestellt wurde. Diese Bedingungen wurden solange beibehalten, bis die Säurezahl der Masse unter 5 mg KOH pro g lag (Bestimmung der Lösung in einer Ethylalkoholprobe mit Kaliumhydroxid, 0,1 N und Phenolphthalein als Indikator). Sobald dieser Wert erreicht war (3 bis 4 Stunden) wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff verringert, bis der atmosphärische Druck erreicht war.

Anschließend wurde unter ständigem Röhren ein Liter Luft innerhalb von 15 Minuten durch den Ester geleitet. Der Gehalt an Diester (ermittelt durch Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie), betrug 62 %. Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triestern betrug 10 % : 62 % : 28 %.

Alkylierung

Dem obigen Ester gemisch wurden 137 g Isopropylalkohol zugesetzt, und unter Aufrechterhaltung der Temperatur von 40 bis 50°C wurden 120 g Dimethylsulfat über einen Zeitraum von 2 Stunden hinzugegeben. Die Masse wurde weitere 2 Stunden bei 60°C gerührt. Man erhielt ein Produkt mit einem Gehalt an Trockensubstanz (Rückstand nach 2 Stunden bei 105°C) von 85 Gew.-% und einer Farbe nach Gardner von unter 1.

...

- 10 -

Beispiel 2:

Veresterung

In einer Laboreinrichtung ähnlich der in Beispiel 1 genannten, wurden 540 g Talgfettsäure (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol), 0,7 g Methansulfonsäure und 0,7 g Natriumhypophosphit ($\text{PO}_2\text{H}_2 \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gegeben. Über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde die Temperatur des Reaktors auf 140°C gebracht, während das Vakuum gleichzeitig nach und nach auf 30 Torr eingestellt wurde.

Diese Bedingungen wurden solange beibehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemischs unter 5 mg KOH pro g lag. Sobald dieser Wert erreicht war (2 bis 3 Stunden), wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff abgebaut, bis atmosphärischer Druck erreicht war. Anschließend wurde innerhalb von 15 Minuten 1 Liter Luft unter ständigem Rühren durch den Ester geleitet. Zum Schluß wurde alkyliert, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3:

Veresterung

Es wurde unter Veresterungsbedingungen wie in Beispiel 1 gearbeitet, ohne daß Luft durch den Ester geleitet wurde. Folgende Mengen wurden eingesetzt:

540 g Talgfettsäure, 149 g Triethanolamin, 0,7 g Zinn-II-laurat. Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triester (ermittelt mit Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie) betrug 24 Gew.-% : 50 Gew.-% : 26 Gew.-%.

Alkylierung

Das Estergemisch wurde unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Reagenzien wie in Beispiel 1 quartiert; man erhielt ein Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von 5.

Beispiel 4:

Für die Veresterung wurden dieselben Reagenzien und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagentien wie in Beispiel 1 eingesetzt; das Vakuum bei der Veresterung betrug jedoch 2 Torr.

...

- 11 -

Beispiel 5:

Für die Veresterung wurden dieselben Reagenzien und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; bei der Veresterung arbeitete man jedoch mit atmosphärischem Druck unter Einsatz von 50 g n-Heptan, um das sich bildende Wasser azeotrop abzuscheiden.

Beispiel 6:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch hydrierte Fischfettsäure ersetzt.

Beispiel 7:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch hydrierte Talgfettsäure ersetzt.

Beispiel 8:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch Ölsäure ersetzt.

Beispiel 9:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Talgfettsäure wurde jedoch durch partiell hydrierte Talgfettsäure ersetzt.

Beispiel 10:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 149 g Triethanolamin wurden jedoch durch 237 g kondensiertes Triethanolamin mit 2 Mol Ethylenoxid ersetzt.

Beispiel 11:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 149

...

- 12 -

g Triethanolamin wurden jedoch durch 265 g kondensiertes Triethanolamin mit 2 Mol Propylenoxid ersetzt.

Beispiel 12:

Für die Alkylierung wurden dieselben Bedingungen und für die Veresterung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die 120 g Dimethylsulfat wurden jedoch durch 146 g Diethylsulfat ersetzt.

Beispiel 13:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; die Alkylierung wurde jedoch wie folgt durchgeführt:

In einen für einen Druck von 11 bar geeigneten Laborreaktor wurde die dem Beispiel 1 entsprechende Menge Estergemisch gegeben; hinzugegeben wurden 140 g Isopropylalkohol, 140 g Wasser und 98 g Phosphorsäure. Anschließend wurden innerhalb von 2 Stunden 88 g Ethylenoxid bei einem Druck von 5 bar und einer Temperatur von 80°C hinzugegeben. Das Ergebnis war ein Produkt mit einem Gehalt an 75 Gew.-% Trockensubstanz und einer Gardner-Farbzahl von unter 1.

Beispiel 14:

Es wurden dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 für die Veresterung und dieselben Bedingungen für die Alkylierung wie in Beispiel 13 eingesetzt, die 88 g Ethylenoxid wurden jedoch durch 16 g Propylenoxid ersetzt und dessen Dosierzeit auf 4 Stunden erhöht.

Beispiel 15:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; es wurde aber keine Luft durch das Estergemisch geleitet, wodurch man ein kationisches Produkt mit einer Gardner-Farbzahl von unter 1 erhielt; das Endprodukt wies einen unangenehmen Geruch auf.

...

Beispiel 16:

Für die Veresterung wurden dieselben Bedingungen und für die Alkylierung dieselben Bedingungen und Reagenzien wie in Beispiel 1 eingesetzt; anstelle von Luft wurde aber ein Stickstoffstrom durch das Estergemisch geleitet, wodurch man ein kationisches Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von unter 1 erhielt; allerdings wies das Produkt einen unangenehmen Geruch auf.

Beispiel 17:Veresterung

In eine Laboreinrichtung ähnlich der in Beispiel 1 genannten wurden 568 g Talgfettsäuremethylester (2 Mol), 149 g Triethanolamin (1 Mol), 14 g Natriummethylat - 30 %ig in Methanol - gegeben. In einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden wurde der Reaktor auf 110°C gebracht und das Vakuum auf 30 Torr eingestellt. Diese Bedingungen wurden solange aufrechterhalten, bis der Gehalt an Methylester unter 2,5 Gew.-% lag (Ermittlung durch Dünnschicht-Chromatographie). Nachdem dieser Wert erreicht war (4 bis 5 Stunden), wurde die Masse unter Aufrechterhaltung des Vakuums auf 40 bis 50°C abgekühlt und das Vakuum anschließend mit Stickstoff abgebaut, bis Atmosphärendruck erreicht war.

Das Verhältnis von Mono-, Di- und Triester (gemessen mit Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie) betrug 17 Gew.-% : 40 Gew.-% : 43 Gew.-%.

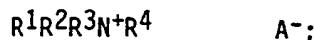
Alkylierung

Das Estergemisch wurde unter denselben Bedingungen und mit denselben Reagenzien wie in Beispiel 1 quartärniert, wodurch man ein kationisches Endprodukt mit einer Gardner-Farbzahl von 9 bis 10 erhielt.

- 14 -

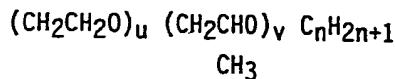
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kationischen quartären Ammoniumverbindungen mit einer Esterfunktion der folgenden allgemeinen Formel:



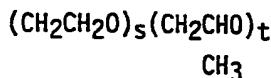
wobei R^1 , R^2 , R^3 entweder

- eine Alkylgruppe der Formel $C_n H_{2n+1}$, wobei $n = 1$ bis 4 ist, oder
- eine Hydroxylgruppe oder eine Polyhydroxylgruppe der Funktion $C_n H_{(2n+1-x)}(OH)_x$, wobei n und $x = 1$ bis 4 sind, oder
- eine Estergruppe der Formel $R^5 COOR^6$, wobei R^5 eine Alkyl- oder eine Alkenylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^6 eine Gruppe der Formel



sind, wobei $n = 1$ bis 4, u und $v = 0$ bis 6 in beliebiger Anordnung sind; R^4 ist

- eine Alkylgruppe der Formel $C_n H_{2n+1}$, wobei $n = 1$ bis 4 ist
- eine Polyoxyalkylenkette der Formel

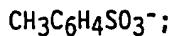


wobei s und $t = 0$ bis 6 sind; A^- ist ein Gegenanion, das wahlweise

- Alkylsulfat der Formel $SO_4(C_n H_{2n+1})^-$, wobei $n = 1$ bis 4 ist;
- Alkylphosphat der Formel $PO_4(C_n H_{2n+1})_2^-$, wobei $n = 1$ bis 4 ist;
- das Anion einer organischen Säure der Formel $C_n H_{(2n-1-a-b)}(OH)_a(COOH)_b$, wobei $n = 1$ bis 4 und $a, b = 1$ bis 3 sind;
- ein Phosphat- oder Phosphit-Anion der Formel Cl^- , Br^- ,

...

- 15 -



wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Schritte enthält

- a) Veresterung einer Fettsäure der Formel R_5COOH mit einem Alkanolamin der Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^6\text{N}$
 - b) Alkylierung der Verbindung durch ein Reagens der Formel R^4A .
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei einer Temperatur zwischen 120 und 240°C, vorzugsweise zwischen 140 und 200°C, und insbesondere zwischen 160 und 180°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei einem Druck zwischen 1 und 100 Torr, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Torr und insbesondere zwischen 1 und 5 Torr durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bei Atmosphären-Druck in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als inertes Lösungsmittel einen aliphatischen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z. B. Toluol, Xylool, n-Heptan oder n-Decan verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung in Anwesenheit eines sauren Katalysators, z. B. einer Sulfinsäure wie p-Toluolsulfinsäure oder Methansulfinsäure oder Phosphorsäure, phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure oder Oxalsäure oder eine Lewis-Säure wie z. B. Zinn-II-Salze vornimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung in Anwesenheit eines Reduktionsmittels, z. B. unterphosphorige Säure, phosphorige Säure, Oxalsäure oder deren Alkali- oder

...

- 16 -

Erdalkalimetall-Salze oder deren organische Ester oder eines organischen Reduktionsmittels, wie z. B. Thioacetamin, Hydrazin, Hydrochinon und deren Derivate durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Luftstrom mit einer Temperatur von 40 bis 50°C und einem Verhältnis von Luft zu Ester im Bereich von 10 : 1 bis 0,5 : 1, vorzugsweise in einem Verhältnis von 3 : 1 m³ Luft pro t Ester durch das Reaktionsgemisch leitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf das Reaktionsgemisch, an Reduktionsmittel und Katalysator 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, und insbesondere 0,05 bis 0,15 Gew.-% verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs oder aber deren Hydrierungs- oder Spaltprodukte verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin Triethanolamin, Methyldiethanolamin oder deren Anlagerungsprodukte mit Ethylenoxid und/oder mit Propylenoxid verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion so führt, daß das Reaktionsgemisch einen Gehalt an Diester von 60 bis 80 Gew.-% hat.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsreagens ein Dialkylsulfat oder ein Trialkylsulfat, vorzugsweise Dimethylsulfat verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäure und Amin im Verhältnis von 0,2 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise von 0,4 : 1 bis 0,8 : 1 und insbesondere von 0,5 : 1 bis 0,7 : 1 je Äquivalent Alkanolamin verwendet.

...

- 17 -

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierung bei Atmosphären-Druck in Anwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols, vorzugsweise Isopropylalkohol, der in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-%, und insbesondere von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchführt.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkylierungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 1, vorzugsweise von 0,8 bis 1 und insbesondere in einer Menge von 0,9 bis 0,95 mol je Äquivalent an dreiwertigem aminartigem Stickstoff im Zwischenester einsetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsmittel ein Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Mischungen verwendet.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkylierungsmittel und den dreiwertigen aminartigen Stickstoff im Zwischenester im Verhältnis 1 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 6 : 1 und insbesondere 2 : 1 bis 4 : 1 einsetzt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierungsreaktion bei einem Druck zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise zwischen 1 und 6 bar und insbesondere zwischen 2 und 4 bar durchführt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylierungsreaktion bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 40 und 60°C durchführt.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 90/01111

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. ⁵ C 07 C 219/06, C 07 C 213/06

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. ⁵	C 07 C 219/00, C 07 C 213/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X,Y	EP, A, 0295385 (HÜLS AG) 21 December 1988, see the whole document	1-20
X,Y	EP, A, 0075168 (BAYER AG) 30 March 1983, see examples 1,2 (cited in the application) & DE, A, 3137043	1-20
X	DE, A; 3402146 (HENKEL) 25 July 1985 see examples 1-3 (cited in the application)	1-3,10,11
Y	EP, A, 0069948 (HOECHST AG) 19 January 1983, see examples (cited in the application)	1,6
A	FR, A, 2054337 (BASF) 16 April 1971, see example 1	1
A	US, A; 4789491 (N.J. CHANG et al.) 6 December 1988, see column 8, lines 15-57	1
A	US, A, 3915867 (H.H. KANG et al.) 28 October 1975 (cited in the application)	1

- * Special categories of cited documents: ¹⁰
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

31 August 1990 (31.08.90)

Date of Mailing of this International Search Report

09 October 1990 (09.10.90)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9001111
SA 38642

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/09/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP-A- 0295385	21-12-88	DE-A-	3720332	29-12-88	
		AU-A-	1813188	22-12-88	
		US-A-	4830771	16-05-89	
EP-A- 0075168	30-03-83	DE-A-	3137043	24-03-83	
		JP-A-	58062142	13-04-83	
		US-A-	4456554	26-06-84	
DE-A- 3402146	25-07-85	None			
EP-A- 0069948	19-01-83	DE-A-	3127239	20-01-83	
		AU-B-	548545	19-12-85	
		AU-A-	8577982	13-01-83	
		CA-A-	1195338	15-10-85	
		JP-A-	58018341	02-02-83	
		US-A-	4515723	07-05-85	
FR-A- 2054337	16-04-71	BE-A-	753296	11-01-71	
		DE-A-	1935499	14-01-71	
		NL-A-	7010103	14-01-71	
US-A- 4789491	06-12-88	EP-A-	0302567	08-02-89	
US-A- 3915867	28-10-75	None			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01111

I. KLASSEKTIFFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC	
Int.Cl ⁵ C 07 C 219/06, C 07 C 213/06	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete	
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷	
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl. ⁵	C 07 C 219/00, C 07 C 213/00
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		Betr. Anspruch Nr. ¹³
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	
X,Y	EP, A, 0295385 (HÜLS AG) 21. Dezember 1988, siehe das ganze Dokument --	1-20
X,Y	EP, A, 0075168 (BAYER AG) 30. März 1983, siehe Beispiele 1,2 (In der Anmeldung erwähnt) & DE, A, 3137043 --	1-20
X	DE, A, 3402146 (HENKEL) 25. Juli 1985, siehe Beispiele 1-3 (In der Anmeldung erwähnt) --	1-3,10,11
Y	EP, A, 0069948 (HOECHST AG) 19. Januar 1983, siehe Beispiele (In der Anmeldung erwähnt) --	1,6
A	FR, A, 2054337 (BASF) 16. April 1971, siehe Beispiel 1 --	1 . /.

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31. August 1990	09.10.90
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten Gediensteten
Europäisches Patentamt	R.J. Eernisse

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 4789491 (N.J. CHANG et al.) 6. Dezember 1988, siehe Spalte 8, Zeilen 15-57	1
A	US, A, 3915867 (H.H. KANG et al.) 28. Oktober 1975 (In der Anmeldung erwähnt)	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9001111
SA 38642

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/09/90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0295385	21-12-88	DE-A-	3720332	29-12-88
		AU-A-	1813188	22-12-88
		US-A-	4830771	16-05-89
EP-A- 0075168	30-03-83	DE-A-	3137043	24-03-83
		JP-A-	58062142	13-04-83
		US-A-	4456554	26-06-84
DE-A- 3402146	25-07-85	Keine		
EP-A- 0069948	19-01-83	DE-A-	3127239	20-01-83
		AU-B-	548545	19-12-85
		AU-A-	8577982	13-01-83
		CA-A-	1195338	15-10-85
		JP-A-	58018341	02-02-83
		US-A-	4515723	07-05-85
FR-A- 2054337	16-04-71	BE-A-	753296	11-01-71
		DE-A-	1935499	14-01-71
		NL-A-	7010103	14-01-71
US-A- 4789491	06-12-88	EP-A-	0302567	08-02-89
US-A- 3915867	28-10-75	Keine		

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82